

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 246 537
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87106845.8

(51)

Int. Cl.4: **C08F 285/00** , C08F 283/12

(22)

Anmeldetag: 12.05.87

(30)

Priorität: 23.05.86 DE 3617267

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.87 Patentblatt 87/48

(64)

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(71)

Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72)

Erfinder: **Lindner, Christian, Dr.**
Riehler Strasse 200
D-5000 Koeln 60(DE)
Erfinder: **Grape, Wolfgang, Dr.**
Roggendorfstrasse 51
D-5000 Koeln 80(DE)
Erfinder: **Kress, Hans-Jürgen, Dr.**
Scheiblerstrasse 111
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Eichenauer, Herbert, Dr.**
Goethestrasse 71
D-4047 Dormagen 1(DE)
Erfinder: **Ott, Karl-Heinz, Dr.**
Paul-Klee-Strasse 54
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54)

Kerbschlagzähe Pfropfpolymerisate.

(57)

Teilchenförmige Pfropfpolymerisate aus einem Kern (a), der einen vernetzten Silikonkautschuk darstellt, einer ersten Hülle (b), die einen vernetzten Acrylatkautschuk darstellt und einer zweiten Hülle (c), die eine Polymerisat oder Copolymerisat aus harzbildenden Monomeren darstellt sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

EP 0 246 537 A2

Kerbschlagzähe Pffropfpolymerisate

Die Erfindung betrifft Pffropfpolymerisate mit einem Silikonkautschuk als Kern, welcher von wenigstens zwei chemisch verschiedenen Hüllen umgeben ist und ihre Anwendung als thermoplastische Formmassen.

ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol)-Kunststoffe haben große technische Bedeutung; wegen des darin in polymerer Form enthaltenen Diens (z.B. Butadien) ist ihre Witterungsbeständigkeit nicht befriedigend, so daß sie im Freien nur begrenzt verwendet werden können. Diesem Mangel kann man auch mit UV-absorbierenden Stoffen oder Lichtschutzmitteln nur unvollkommen abhelfen. Ersetzt man den oxidationsempfindlichen Dienkautschuk z.B. durch einen Alkylacrylatkautschuk, dann ist die Schlagfestigkeit und das Aussehen der Formkörper nicht befriedigend. Für gute physikalische Eigenschaften müssen die statt des Dienkautschuks eingesetzten Acrylesterkautschuke vernetzt sein. Um vernetzte Acrylesterkautschuke herzustellen, hat man geeignete Monomere in Emulsion zusammen mit polyfunktionellen Monomeren polymerisiert oder das zunächst unvernetzte Polymerisat mit einem organischen Peroxid, z.B. Benzoylperoxid behandelt.

Die Schlagfestigkeit solcher Formmassen auf der Basis von Acrylatkautschuk, insbesondere bei tiefen Temperaturen, ist für viele Anwendungen immer noch nicht ausreichend.

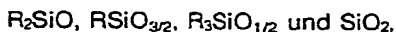
Silikonkautschuke zeichnen sich durch sehr gute Tieftemperatureigenschaften aus; ihre Bepfropfung harzbildenden Monomeren zur Erzielung thermoplastischer Formmassen mit hochwertigen Eigenschaften ist aber schwierig.

Es wurde gefunden, daß man Silikonkautschuke als vernetzte, teilchenförmige Partikel mit vernetztem Acrylatkautschuk umhüllen kann und daß sich diese Kern/Mantel-Kautschuke mit harzbildenden Monomeren bepfropfen lassen; es wurde weiterhin gefunden, daß derartige Pffropfpolymerisate besonders gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen, obwohl der Silikonkautschuk durch den Acrylatkautschuk quasi abgeschirmt ist.

Gegenstand der Erfindung sind teilchenförmige Pffropfpolymerisate aus einem Kern (a), der einen vernetzten Silikonkautschuk darstellt, einer ersten Hülle (b), die einen vernetzten Acrylatkautschuk darstellt, und einer zweiten Hülle (c), die ein Polymerisat oder Copolymerisat aus harzbildenden Monomeren darstellt.

Das Gewichtsverhältnis des Kernes (a) und der ersten Hülle (b) ist 0,1 zu 99,9 bis 90 zu 10, bevorzugt 10 zu 90 bis 50 zu 50, und der Anteil von (c) am gesamten Pffropfpolymerisat 90 bis 10, bevorzugt 80 bis 40 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate haben mittlere Teilchendurchmesser (d_{50}) von 0,05 bis 10 μ , bevorzugt 0,1 bis 2 μ m. Besonders bevorzugte Teilchendurchmesser sind 0,1 bis 1 μ m.

Das Material des Kernes (a) ist ein vernetzter Silikonkautschuk und enthält Einheiten der allgemeinen Formel



wobei R einen einwertigen organischen Rest darstellt.

Die Mengen der einzelnen Siloxaneinheiten sind dabei so bemessen, daß auf 100 Mol Einheiten der Formel R_2SiO 0 bis 10 Mol Einheiten der Formel $RSiO_{3/2}$, 0 bis 1,5 Mol Einheiten $R_3SiO_{1/2}$ und 0 bis 3 Mol Einheiten der Formel SiO_2 vorhanden sind.

R kann ein einwertiger gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der Phenylrest oder ein Alkoxy-Rest oder eine radikalisch angreifbare Gruppe wie der Vinyl- oder γ -Mercaptopropylrest sein. Bevorzugt ist, daß mindestens 80 % aller Reste R Methyl sind; insbesondere bevorzugt sind Kombinationen aus Methyl und Ethyl.

Bevorzugte Silikonkautschuke (a) enthalten eingebaute Einheiten radikalisch angreifbarer Gruppen, d.h. solche, die zur Radikaladdition oder Übertragungsreaktion befähigt sind, insbesondere Vinyl-, Allyl-, Chloralkyl-, Mercaptogruppen, vorzugsweise in Mengen von 2 - 10 Mol-% bezogen auf alle Reste R.

Die erste Hülle (b) stellt einen vernetzten Acrylatkautschuk dar und ist insbesondere ein vernetztes Polymerisat aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% anderen Vinylmonomeren. Zu den geeigneten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester, Halogenalkylester, bevorzugt C₁-C₈-Halogenalkylester, wie Chlorethylacrylat, und aromatische Ester wie Benzylacrylat und Phenethylacrylat. Sie können einzeln oder in Mischung eingesetzt werden, wobei mindestens ein Alkylester im Gemisch vorhanden sein soll. Zur Vernetzung werden polyfunktionelle Monomere copolymerisiert. Beispiele sind: Ester von ungesättigten Carbonsäuren mit einem Polyol (vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome in der Estergruppe), wie Ethylenglykoldimethacrylat, Ester einer mehrbasischen Carbonsäure mit einem ungesättigten Alkohol

(vorzugsweise 8 bis 30 Kohlenstoffatome im Esterrest), wie Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat; Divinylverbindungen wie Divinylbenzol; Ester ungesättigter Carbonsäuren mit ungesättigten Alkoholen (bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome im Esterrest), wie Allylmethacrylat; Phosphorsäureester, beispielsweise Triallylphosphat und 1,3,5-Triacryloyl-hexahydro-s-triazin. Besonders bevorzugte polyfunktionelle Monomere sind Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triallylphosphat, Allylmethacrylat.

Die Menge der zur Vernetzung benutzten polyfunktionellen Monomeren ist bevorzugt 0,05 bis 5,0 Gew.-% der Masse der ersten Hülle (b). Das Elastomer der ersten Hülle (b) kann zusätzlich noch ein copolymerisierbares Monomeres oder mehrere solcher Monomeren vom Vinyl-oder Vinylidentyp einpolymerisiert enthalten. Beispiele sind: Methylmethacrylat, Butylacrylat, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinylalkylether. Diese Comonomere können in Mengen bis zu 40 Gew.-% des Polymerisats (b) einpolymerisiert werden.

Die zweite Hülle (c) stellt ein pfropfpolymerisiertes Polymerisat aus harzbildenden α , β -ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren dar, insbesondere aus der Reihe α -Methylstyrol, Styrol, p-Methylstyrol, Halogenstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Akrylmethacrylate mit bis zu 8 C-Atomen im Alkoholteil, Maleinsäurederivate, insbesondere Maleinimide, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenfluorid. Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus wenigstens zwei Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate.

In einer ersten Stufe wird eine Emulsion des Kernmaterials (a) hergestellt:

Die Herstellung einer Emulsion eines langkettigen, OH-terminierten Silikonöls durch Emulsionspolymerisation ist z.B. in US-PS 2 891 910 und in GB-PS 1 024 024 beschrieben. Besonders bevorzugt ist das in der britischen Patentschrift offenbarte Verfahren, eine Alkylbenzolsulfonsäure einzusetzen, da hier Emulgator und Polymerisationskatalysator in einem vorliegen. Nach erfolgter Polymerisation wird die Säure neutralisiert.

Dementsprechend kann die Emulgiermittelkonzentration gering gehalten werden, und man hat nach Fertigstellung der Emulsion wenig störende Fremdmoleküle aus dem Katalysator in dem fertigen Produkt. Anstelle der genannten Alkylbenzolsulfonsäuren können aber auch n-Alkylsulfonsäuren eingesetzt werden. Es ist weiterhin möglich, neben der katalytisch wirksamen Sulfonsäure auch zusätzlich andere Emulgiermittel als Co-Emulgatoren einzusetzen.

Derartige Co-Emulgatoren können nichtionischer oder anionischer Natur sein. Als anionische Co-Emulgatoren kommen insbesondere Salze der obengenannten n-Alkyl-oder Alkylbenzolsulfonsäuren in Frage. Nichtionogene Co-Emulgatoren sind Polyoxyethylenderivate von Fettalkoholen, Fettsäuren und dergl. Beispiele für derartige Emulgiermittel sind POE (3)-Laurylalkohol (POE = Polyoxyethylen (x) mit x = Polymerisationsgrad), POE (20)-Oleylalkohol, POE (7)-Nonylphenol oder POE (10)-Stearat (die Schreibweise POE (3)-Laurylalkohol bedeutet, daß an ein Molekül Laurylalkohol 3 Einheiten Ethylenoxid addiert worden sind, wobei die Zahl 3 einen Mittelwert darstellt).

Im allgemeinen sind solche Silikonöle, die durch Emulsionspolymerisation in Anwesenheit von nichtionogenen Co-Emulgatoren entstanden sind, von niedrigerem Molekulargewicht als solche, bei denen kein Co-Emulgator verwendet wurde. Eine Steuerung des Molekulargewichts des bei der Emulsionspolymerisation entstehenden OH-terminierten Silikonöls erfolgt z.B. weiterhin über die Temperatur bei der Gleichgewichtsbildung zwischen Siloxan, Wasser und dem durch Ringöffnung des Siloxans zunächst gebildeten Silanöls (bzgl. Einzelheiten zum Zusammenhang zwischen Temperatur und Molekulargewicht wird auf die Arbeit von D.R. Weyenberg et. al., J. Polymer Sci. Part C, 27 pp 27-34 (1969) verwiesen).

Der Einbau von radikalisch angreifbaren Gruppen in das bevorzugte Silikoncopolymer kann durch Arbeiten in Anwesenheit geeigneter Siloxanologomerer erfolgen. Geeignete Ausgangsologomere sind z.B. Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan oder γ -Mercaptopropylmethyltrimethoxysilan oder dessen Hydrolysat.

Diese funktionellen Oligomere werden dem Basisoligomer Octamethylcyclotetrasiloxan zur Copolymerisation in den gewünschten Mengen beigelegt.

Analog kann auch der Einbau längerer Alkylreste R, wie z.B. Ethyl-, Propyl-oder dergleichen bzw. der Einbau von Phenylgruppen erreicht werden.

Die Silikonpfropfgrundlage muß wenigstens teilweise vernetzt sein.

Eine ausreichende Vernetzung kann jedoch schon stattfinden, indem z.B. die bevorzugten eingesetzten Vinyl-und Mercaptopropylgruppen bei der Emulsionspolymerisation der Silikonbestandteile miteinander reagieren, so daß die Zugabe eines externen Vernetzers nicht erforderlich sein kann. Dennoch kann durchaus eine Vernetzung bewirkendes Silan zugefügt werden, um den Vernetzungsgrad des Silikonkautschuks zu erhöhen.

Der Einbau von Verzweigungen oder Vernetzungen kann durch Zugabe von z.B. Tetraethoxysilan oder eines Silans der allgemeinen Formel RSiX_3 , wobei X eine hydrolysierbare Gruppe, insbesondere den Alkoxyrest darstellt, erfolgen. R hat die im Vorhergehenden beschriebene Bedeutung. Bevorzugt sind R = Methyl und R = Phenyl. Insbesondere bevorzugt sind neben Tetraethoxysilan Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan.

In der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Gegenwart des Silikonkautschuklatex der ersten Stufe, durch Emulsionspolymerisation der Acrylatkautschuk für die erste Hülle (b) hergestellt, indem man die Monomeren (Hauptbestandteil wenigstens ein Acrylat) in dem Latex emulgiert und in an sich bekannter Weise an radikalbildende Initiatoren polymerisiert. Der Acrylatkautschuk polymerisiert auf den Silikonkautschuk. Er kann durch Mitverwendung polyfunktioneller Monomere bereits bei der Herstellung vernetzt werden.

Bei dieser Pfropfpolymerisation der ersten Hülle (b) muß die Bildung neuer Teilchen möglichst vollständig unterbunden werden. Ein Emulsionsstabilisator muß in zur Oberflächenbedeckung der Teilchen erforderlichen Menge vorhanden sein. Die Größe dieser Teilchen ist durch die Reaktionsführung in weiten Grenzen zu variieren. Verwendet man als Kern (a) einen agglomerierten Latex um große Teilchen zu erhalten, so können diese mehrere Silikonkautschukpartikel enthalten. Man kann die Polymerisation der ersten Hülle (b) auch so führen, daß Partikel mit Silikonkautschukkern und gleichzeitig Partikel aus reinem vernetzten Acrylatkautschuk erzeugt werden. Auch solche Mischungen können unter besonderen Umständen zur Herstellung schlagfester Formmassen dienen.

Nach Beendigung der Pfropfpolymerisation des Acrylatkautschuks wird auf den erhaltenen Latex ein Vinylmonomer oder ein Gemisch aus Vinylmonomeren in Emulsion polymerisiert. Dabei bilden sich die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate unter Ausbildung der zweiten Hülle (c). Bei dieser an sich bekannten Pfropfpolymerisation, die üblicherweise in Gegenwart von Radikalstartern, z.B. wasserlöslichen Initiatoren, Emulgatoren oder Komplexbildner/Pfropfaktivatoren, sowie Reglern durchgeführt wird, bilden sich im allgemeinen neben dem Pfropfpolymerisat im bestimmten Ausmaß freie Polymerisate bzw. Copolymerisate der die zweite Hülle (c) bildenden Monomeren. Die Menge dieses ungepfropften Polymerisats kann durch den Pfropfgrad bzw. die Pfropfausbeute charakterisiert werden, sie hängt ab u.a. von den Polymerisationsbedingungen, der Zusammensetzung der ersten Hülle (b), der Größe der zu pfropfenden Teilchen, und der Menge an gepfropftem Acrylatkautschuk. "Pfropfpolymerisat" im Sinne der Erfindung ist deshalb das durch Polymerisation von Vinylmonomeren in Gegenwart des Kautschuklatex erhaltene Produkt, genaugenommen also ein Gemisch aus Pfropfpolymerisat und freiem Copolymerisat der Pfropfmonomeren.

Die so hergestellten Pfropfpolymerisate können nach bekannten Verfahren aufgearbeitet werden, z.B. durch Koagulation der Latices mit Elektrolyten (Salze, Säuren oder Gemische davon) und anschließende Reinigung und Trocknung.

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate zeichnen sich durch eine überraschend gute Kombination technisch relevanter Kunststoffeigenschaften als Thermoplast aus: Als solche Eigenschaften sind zu nennen: Alterungsstabilität, Thermostabilität, besonders bei Verarbeitung zu Formkörper, Thermoplastformkörperoberflächenbeschaffenheit, Verarbeitbarkeit, Tieftemperaturzähigkeit, Bruchfestigkeit sowie akzeptable Wirtschaftlichkeit.

Das erfindungsgemäße Pfropfpolymerisat kann direkt verwendet werden, wenn es zu etwa 5 bis 40 Gew.-% aus Kern (a) und erster Hülle (b), bezogen auf das gesamte Pfropfpolymerisat, besteht. Wenn der Gehalt (a) plus (b) höher ist, kann ein starres Harz zugemischt werden. Starre Harze sind vorzugsweise Styrol-, Methylmethacrylat-, Acrylnitril-Terpolymere, Styrol-bzw. α -Methylstyrol-, Acrylnitril-Copolymere, Styrol-, Acrylnitril-, Acrylester-Terpolymere oder Methylmethacrylat-Homo-bzw. -Copolymere.

Man kann die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate auch mit bekannten Kautschuk-modifizierten Kunststoffen vermischen, z.B. mit ABS-Kunststoffen oder mit Acrylatkautschuk-modifizierten Harzen ("ASA-Harzen"). Man kann so die Alterungsbeständigkeit und elektrostatischen Eigenschaften von ABS ohne Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften verbessern oder die mechanischen Eigenschaften von ASA-Harzen und die Oberflächenbeschaffenheit von Formkörpern daraus.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren gegen Licht- und Wärmeeinwirkung, Weichmacher, Schaummittel und organische oder anorganische Füllstoffe in Körnchen-, Pulver- oder Faserform enthalten. Sie können beispielsweise durch Spritzguß oder durch Strangpressen verformt werden und sind für Formkörper jeder Art geeignet, die witterungsbeständig und schlagfest sein müssen. Beispielsweise können sie als Außenschicht eines Laminats aus mehreren verschiedenen Polymeren dienen.

1.) Herstellung einer Silikonemulsion

1.1) 38,4 Gew.-Teile Ectamethylcyclotetrasiloxan, 1,2 Gew.-Teile Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan und 0,2 Gew.-Teile Tetraethoxysilan werden miteinander verrührt.

- 5 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäure werden zugeführt, anschließend 70 Gew.-Teile Wasser innerhalb 1 Stunde zugegeben. Dabei wird intensiv gerührt. Die Voremulsion wird mit Hilfe einer Hochdruckemulgiermaschine 2 x bei 200 bar homogenisiert. Man gibt weitere 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäure hinzu. Die Emulsion wird 2 h bei 85°C und anschließend 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Neutralisiert wird mit Hilfe von 5 n-NaOH. Es resultiert eine stabile Emulsion mit einem Feststoffgehalt von
10 ca. 36 %. Das Polymer besitzt einen Gelgehalt von 82 Gew.-%, gemessen in Toluol.

2.) Herstellung eines mit Acrylatkautschuk umhüllten Silikonkautschuks

- 15 2.1) In einem Reaktor werden vorgelegt:

2500 Gew.-Teile des Latex 1.1)

288 Gew.-Teile Wasser.

Bei 70°C gibt man eine Lösung von 3 Gew.-Teilen Kaliumperoxydisulfat in 100 Gew.-Teile Wasser in den Reaktor ein.

- 20 Anschließend werden folgende Lösungen innerhalb von 5 Stunden bei 70°C in den Reaktor eindosiert:

Lösung 1: 387 Gew.-Teile n-Butylacrylat

1 Gew.-Teile Triallylcyanurat

Lösung 2: 500 Gew.-Teile Wasser

10 Gew.-Teile Na-Salz von C₁₄-C₁₈-Alkylsulfonsäuren

- 25 Danach wird die Polymerisation innerhalb von 4 Stunden bei 70°C auspolymerisiert. Der gebildete Latex enthält das Polymerisat in einer Konzentration von 35 Gew.-%. Das Polymer besitzt einen Gelgehalt von 92 Gew.-%, gemessen in Toluol, und besteht aus 70 Gew.-% Silikonkautschuk und 30 Gew.-% Acrylatkautschuk.

30

3.) Erfindungsgemäße Pfropfpolymerisate

In einem Reaktor werden vorgelegt:

- 35 3700 Gew.-Teile Latex 2.1)

770 Gew.-Teile Wasser.

- Nach Initiierung mittels einer Lösung von 3,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxydisulfat in 150 Gew.-Teile Wasser bei 70°C werden folgende Lösungen in den Reaktor innerhalb von 5 Stunden gleichmäßig
40 eingespeist:

Lösung 1: 855 Gew.-Teile Monomer

Lösung 2: 1000 Gew.-Teile Wasser

30 Gew.-Teile Na-Salz von C₁₄-C₁₈-Alkylsulfonsäuren

- Anschließend polymerisiert man innerhalb von 4 Stunden bei 70°C - 75°C aus. Es resultieren Latices
45 mit Feststoffgehalten von ca. 33 Gew.-%.

Es wurden folgende Produkte hergestellt:

50

55

5	Produkt	Monomer (Gew.-Teile)
10	3.1	616 Styrol 239 Acrylnitril
15	3.2	855 Methylmethacrylat
	3.3	455 Methylmethacrylat 400 Styrol

20 4.) Vergleichsbeispiele

4.1) Ein ABS-Pfropfpolymerisat aus 60 Gew.-% grobteiligem, hochvernetztem Polybutadien und 40 Gew.-% SAN-Polymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gem.-Verhältnis von 72/88. Mittlere Teilchengröße (d_{50}): 400 nm.

25 4.2) Ein ASA-Pfropfpolymerisat aus 60 Gew.-% grobteiligem, hochvernetztem Acrylatkautschuk und 40 Gew.-% SAN (derselben Zusammensetzung wie bei 4.1). Mittlere Teilchengröße (d_{50}) 420 nm. Das Produkt wurde hergestellt gemäß EP 34748.

30 5) Thermoplasteigenschaften

Die in der Tabelle 1 angegebenen Formmassen werden hergestellt durch Compoundierung auf einem Banbury-Mischer BR (Pomini-Farrel) unter folgenden Mischbedingungen:

Masstemperatur: 190 - 225°C

Mischzeiten: 1,5 - 2 Min.

35 Cycluszeiten: 2 - 4 Min.

Das Mischgut fällt aus dem Banbury-Mischer auf einen Zweiwalzenstuhl (Walze 1 T = 160°C, Walze 2 T = 150°C), wird in Form eines Bandes abgenommen und nach Abkühlung granuliert.

40 Aus dem Granulat werden durch Spritzguß bei 220°C Normkleinstäbe hergestellt und diese nach DIN-Methoden untersucht.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate besitzen folgende Eigenschaften:

45

50

55

5

10

15

Produkt	Kautschukgehalt	mittlere Teilchengröße	
		(d ₅₀)	(nm)

20

3.1	60 Gew.-%	310	nm
3.2	60 Gew.-%	295	nm
3.3	60 Gew.-%	325	nm

25

Die genaue Zusammensetzung Kern (a), Hülle (b), Hülle (c) ergibt sich zu:

30

Produkt	(a)/(b)	(c) bezogen auf 100 Teile Pfropf- polymerisat (Gew.-%)
---------	---------	---

35

3.1	80/20	40
3.2	80/20	40
3.3	80/20	40

40

45

50

55

Tabelle 1: Thermoplastische Mischungen

Beispiel	Pfropfpolymer (Gew.-Teile)	Harz-Gew.-Teile	Gleitmittel
5.1	33,3 : 3.1	66,7 SAN	3 AC
5.2	33,3 : 3.2	66,7 SAN	3 AC
5.3	33,3 : 4.1	66,7 SAN	3 AC
5.4	33,3 : 4.2	66,7 SAN	3 AC

AC = Bistearylamid des Ethylendiamins

SAN = Copolymer aus 74 Gew.-% Styrol und 20 Gew.-% Acrylnitril, Staudinger-Index, gemessen
in DMF bei 25°C: 0,84 gl/g

Tabelle 2: Eigenschaften der Formmasse aus Tabelle 1

Produkt	Kerbschlagzähigkeit (kg/m ²) bei 23°C	Kugeleindruckhärte bei -40°C	H _C (30")	Wärmeformbe- ständigkeit	Fließspirale (cm)
5.1	13,5	6,5	92	103	52
5.2	12	4,5	94	101	55
5.3	10,5	5	89	99	40
5.4	8,7	1,5	88	97	48

Ansprüche

5

1) Teilchenförmige Pfropfpolymerisate aus einem Kern (a), der einen vernetzten Silikonkautschuk darstellt, einer ersten Hüllen (b), die einen vernetzten Acrylatkautschuk darstellt, und einer zweiten Hülle (c), die ein Polymerisat oder Copolymerisat aus harzbildenden Monomeren darstellt.

10

2) Teilchenförmige Pfropfpolymerisate nach Anspruch 1, in denen das Mengenverhältnis von (a) zu (b) 0,1:99,9 bis 90:10 ist, und der Anteil (c) am Pfropfpolymerisat 90 bis 20 Gew.-%.

15

3) Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Pfropfpolymerisate, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Stufe in an sich bekannter Weise durch Emulsionspolymerisation einen Silikonkautschuk in Latexform herstellt, danach in einer zweiten Stufe zur Herstellung des Acrylatkautschuks für die erste Hülle ein Acrylatmonomer und gegebenenfalls ein vernetztes polyfunktionelles Monomeres in den Latex der ersten Stufe einemulgiert und mit radikalischen Initiatoren polymerisiert, sowie in einer dritten Stufe harzbildende Monomere in den Latex der zweiten Stufe einemulgiert und ebenfalls mit Hilfe von radikalischen Initiatoren polymerisiert.

20

4) Verwendung der teilchenförmigen Pfropfpolymerisate gemäß Anspruch 1), gegebenenfalls in Abmischung mit spröden thermoplastischen Vinylmonomerharzen, als thermoplastische Formmassen.

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 246 537
A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87106845.8

(51)

Int. Cl.4: C08F 285/00 , C08F 283/12

(22)

Anmeldetag: 12.05.87

(30)

Priorität: 23.05.86 DE 3617267

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.87 Patentblatt 87/48

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(86)

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 02.11.89 Patentblatt 89/44

(71)

Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72)

Erfinder: Lindner, Christian, Dr.
Riehler Strasse 200

D-5000 Koeln 60(DE)

Erfinder: Grape, Wolfgang, Dr.

Roggendorfstrasse 51

D-5000 Koeln 80(DE)

Erfinder: Kress, Hans-Jürgen, Dr.

Scheiblerstrasse 111

D-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: Elchenauer, Herbert, Dr.

Goethestrasse 71

D-4047 Dormagen 1(DE)

Erfinder: Ott, Karl-Heinz, Dr.

Paul-Klee-Strasse 54

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54)

Kerbschlagzähe Pfropfpolymerisate.

(57)

Teilchenförmige Pfropfpolymerisate aus einem Kern (a), der einen vernetzten Silikonkautschuk darstellt, einer ersten Hülle (b), die einen vernetzten Acrylatkautschuk darstellt und einer zweiten Hülle (c), die eine Polymerisat oder Copolymerisat aus harzbildenden Monomeren darstellt sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

EP 0 246 537 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 6845

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 071 919 (FORD) ---		C 08 F 285/00
A	EP-A-0 004 947 (SWS SILICONES) ---		C 08 F 283/12
P,A	EP-A-0 217 257 (BAYER AG) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-08-1989	Prüfer LOISELET-TAISNE S.M.T.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)